

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-286631

(43)Date of publication of application : 10.10.2003

(51)Int.Cl.

D03D 15/12

(21)Application number : 2002-091449

(71)Applicant : TOHO TENAX CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.2002

(72)Inventor : TANAKA SHINTARO

TAKAMI YUSUKE

SHIMAZAKI KENJI

(54) HIGH BULK DENSITY FLAME-RESISTANT FIBER SPUN YARN WOVEN FABRIC AND CARBON FIBER SPUN YARN WOVEN FABRIC, AND METHOD FOR PRODUCING THEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high bulk density flame-retardant fiber spun yarn woven fabric which is flexible, has an excellent property for passing through a process having the curves of rollers, or the like, and can be stored in a scroll-like shape, and to provide a carbon fiber spun yarn woven fabric which is flexible and thin and has a low electric resistance value in the thickness direction.

SOLUTION: The high bulk density flame-resistance fiber spun yarn woven fabric is characterized by having a flame-resistance fiber content of ≥ 90 wt.% and a bulk density of 0.6 to 1.1 g/cm³, when a load of 2.8 kPa is added in the thickness direction, and the carbon fiber spun yarn woven fabric is characterized by having a thickness of 0.1 to 0.5 mm, a bending resistance of 5 to 25 mNcm, and a bulk density of 0.35 to 0.6 g/cm³, when a load of 2.8 kPa is added in the thickness direction. Methods for producing these woven fabrics are also provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-286631
(P2003-286631A)

(43) 公開日 平成15年10月10日 (2003. 10. 10)

(51) Int.Cl.
D 0 3 D 15/12

識別記号

F I
D 0 3 D 15/12

データベース(参考)
Z 4 L 0 4 8

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-91449 (P2002-91449)
(22) 出願日 平成14年3月28日 (2002. 3. 28)

(71) 出願人 000003090
東邦テナックス株式会社
東京都文京区本郷二丁目38番16号
(72) 発明者 田中 慎太郎
静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦テナ
ックス株式会社内
(72) 発明者 高見 祐介
静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦テナ
ックス株式会社内
(74) 代理人 100083688
弁理士 高畑 靖世

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高嵩密度耐炎繊維紡績系織物及び炭素繊維紡績系織物、並びにそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 柔軟でローラー等の曲げを有する工程の通過性に優れ、巻物状に保管することができる高嵩密度耐炎繊維紡績系織物、及び柔軟で、薄く、厚さ方向の電気抵抗値が低い炭素繊維紡績系織物を提供する。

【解決手段】 耐炎繊維含有率が90質量%以上であり、かつ厚さ方向に2.8kPaの荷重を負荷したときの嵩密度が0.6~1.1g/cm³であることを特徴とする高嵩密度耐炎繊維紡績系織物、及び厚さ方向に2.8kPaの荷重を負荷したときの嵩密度が0.35~0.6g/cm³、厚さが0.1~0.5mmであって、かつ剛軟度が5~25mNcmであることを特徴とする炭素繊維紡績系織物、並びにそれらの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐炭繊維含有率が90質量%以上であり、かつ厚さ方向に2.8kPaの荷重を負荷したときの嵩密度が0.6～1.1g/cm³であることを特徴とする高嵩密度耐炭繊維紡績糸織物。

【請求項2】 りん含有率が100～500ppmである請求項1記載の高嵩密度耐炭繊維紡績糸織物。

【請求項3】 限界酸素指数(LOI)が30～60である請求項1または2記載の高嵩密度耐炭繊維紡績糸織物。

【請求項4】 引張強度が10N/cm以上である請求項1～3のいずれか1項に記載の高嵩密度耐炭繊維紡績糸織物。

【請求項5】 耐炭繊維がポリアクリロニトリル系耐炭繊維である請求項1～4のいずれか1項に記載の高嵩密度耐炭繊維紡績糸織物。

【請求項6】 耐炭繊維の比重が1.30～1.39である請求項1～5のいずれか1項に記載の高嵩密度耐炭繊維紡績糸織物。

【請求項7】 耐炭繊維含有率が90質量%以上である耐炭繊維紡績糸織物に、温度200～360℃、圧力1～100MPaの条件で圧縮処理を行うことを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の高嵩密度耐炭繊維紡績糸織物の製造方法。

【請求項8】 厚さ方向に2.8kPaの荷重を負荷したときの圧縮処理後の耐炭繊維紡績糸織物の嵩密度が、0.6～1.1g/cm³である請求項7記載の高嵩密度耐炭繊維紡績糸織物の製造方法。

【請求項9】 厚さ方向に2.8kPaの荷重を負荷したときの嵩密度が0.35～0.6g/cm³、厚さが0.1～0.5mmであって、かつ剛軟度が5～25mNcmであることを特徴とする炭素繊維紡績糸織物。

【請求項10】 引張強度が1N/cm以上である請求項9記載の炭素繊維紡績糸織物。

【請求項11】 厚さ方向に10kPaの荷重を負荷したときの厚さ方向の電気抵抗値が4mΩ以下である請求項9または10記載の炭素繊維紡績糸織物。

【請求項12】 炭素微粉末発生量が25mg/g以下である請求項9～11のいずれか1項記載の炭素繊維紡績糸織物。

【請求項13】 請求項1～6のいずれか1項に記載の高嵩密度耐炭繊維紡績糸織物を、不活性ガス雰囲気下で1000℃以上の温度で処理することを特徴とする炭素繊維紡績糸織物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、柔軟で折れしわが発生しにくい高嵩密度耐炭繊維紡績糸織物、及び厚さ方向の電気抵抗値が低く、固体高分子型燃料電池用ガス拡散電極に好適に用いられる炭素繊維紡績糸織物、並びに

それらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】通電性、ガス拡散性を有し、化学的安定性に優れた特性を有するシート状の炭素材料を、燃料電池用のガス拡散電極として用いる応用開発が進められている。中でも固体高分子型燃料電池は、ガス拡散電極、高分子電解質膜、セパレータを接合したセルを、用途に応じて数十～数百枚積層する必要があることから、燃料電池を小型化するためには、薄く、強度の高い炭素材料が求められている。また、燃料電池内において、ガス拡散電極の表面に担持された触媒にて生じた電子は、ガス拡散電極を厚さ方向に通過して、反対側のセパレータへと移動する。このため、ガス拡散電極には厚さ方向の通電性が高いことも求められている。

【0003】従来、このような炭素材料としては、炭素成形体、炭素繊維織物等が知られている。

【0004】炭素成形体は、シート状で高嵩密度であり、表面平滑性が高く、比較的電気抵抗値の低い材料である。これは例えば、炭素繊維チップを抄造した後、フェノール樹脂等でバインディング、シート化し、更にこれを炭素化することにより得られる炭素繊維強化炭素製シート(C/Cペーパー)に代表される(特許第2584497号公報、特開昭63-222078号公報など)。

【0005】しかし、この炭素成形体は、金型を用いたプレス成形によって成形されるため、厚さ精度と表面平滑性に優れている反面、柔軟性に乏しいという問題があった。このため、ローラー等の曲げを必要とする工程を通すことが出来ず、長いシートを必要とする用途には使用できなかった。また保管時にも巻物状に出来ないため、適当な寸法に裁断せざるを得ず、巻物で使用する場合よりも無駄が生じやすいという問題があった。また、この炭素成形体は脆性が高く、運搬や加工の際に生じる衝撃等により、容易に破損が起きるという問題があった。さらに、比較的電気抵抗値が低いというものの炭素化度の低い樹脂が存在したり、使用する炭素繊維の繊維長が短く、厚さ方向を向いた繊維が少ないために、電極材料として用いるには電気抵抗値が高いという問題もあった。

【0006】この炭素成形体に比較して、炭素繊維織物は柔軟で取扱いやすい炭素材料である。炭素繊維織物には、フィラメント織物(特開平4-281037号公報、特開平7-118988号公報など)と、紡績糸織物(特開平10-280246号公報など)がある。これらは、巻物状にできる程度に柔らかく、保管や連続的に用いる際に取り扱い性が良いことがその特徴として挙げられる。

【0007】フィラメント織物は、種々のフィラメント数の炭素繊維束を用いて織物の形態にしたものである。このフィラメント織物を構成する炭素繊維のほとんど

は、その繊維軸方向が織物面方向と平行であるため、織物面方向の電気抵抗値は低い、厚さ方向の電気抵抗値は高いという問題がある。

【0008】紡績糸織物は、炭素繊維の前駆体である耐炭素繊維を紡績糸織物とし、これを炭素化することによって得る。この炭素繊維紡績糸織物は、一般的にフィラメント織物に比べ柔軟である。また、紡績糸には撚りがかかっているため、例えば二枚の平板電極で挟んで厚さ方向に通電した場合、両電極に接する単繊維の数がフィラメント織物よりも多く、結果として厚さ方向の通電性に優れた材料を得る事ができる。また、製造コストも比較的安価である。

【0009】しかしながら、このような利点を有する炭素繊維紡績糸織物も、従来のものは固体高分子型燃料電池用ガス拡散電極として用いるには嵩密度が低く、未だ厚さ方向の電気抵抗値が十分に低いものではなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題点を解決するために行われたものであり、その目的は柔軟で、ローラー等の曲げを有する工程の通過性に優れ、巻物状に保管することができ、炭素繊維紡績糸織物の前駆体として有用な高嵩密度耐炭素繊維紡績糸織物を提供することにある。

【0011】また本発明の目的は、柔軟であることに加え、薄く、しかも厚さ方向の電気抵抗値が低い固体高分子型燃料電池の電極材料として好適な炭素繊維紡績糸織物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明は、以下に記載するものである。

【0013】〔1〕耐炭素繊維含有率が90質量%以上であり、かつ厚さ方向に2.8kPaの荷重を負荷したときの嵩密度が0.6~1.1g/cm³であることを特徴とする高嵩密度耐炭素繊維紡績糸織物。

【0014】〔2〕りん含有率が100~500ppmである〔1〕記載の高嵩密度耐炭素繊維紡績糸織物。

【0015】〔3〕限界酸素指数(LOI)が30~60である〔1〕または〔2〕記載の高嵩密度耐炭素繊維紡績糸織物。

【0016】〔4〕引張強度が10N/cm以上である〔1〕~〔3〕のいずれか1項に記載の高嵩密度耐炭素繊維紡績糸織物。

【0017】〔5〕耐炭素繊維がポリアクリロニトリル系耐炭素繊維である〔1〕~〔4〕のいずれか1項に記載の高嵩密度耐炭素繊維紡績糸織物。

【0018】〔6〕耐炭素繊維の比重が1.30~1.39である〔1〕~〔5〕のいずれか1項に記載の高嵩密度耐炭素繊維紡績糸織物。

【0019】〔7〕耐炭素繊維含有率が90質量%以上である耐炭素繊維紡績糸織物に、温度200~360℃、

圧力1~100MPaの条件で圧縮処理を行うことを特徴とする〔1〕~〔6〕のいずれか1項に記載の高嵩密度耐炭素繊維紡績糸織物の製造方法。

【0020】〔8〕厚さ方向に2.8kPaの荷重を負荷したときの圧縮処理後の耐炭素繊維紡績糸織物の嵩密度が、0.6~1.1g/cm³である〔7〕記載の高嵩密度耐炭素繊維紡績糸織物の製造方法。

【0021】〔9〕厚さ方向に2.8kPaの荷重を負荷したときの嵩密度が0.35~0.6g/cm³、厚さが0.1~0.5mmであって、かつ剛軟度が5~25mN/cmであることを特徴とする炭素繊維紡績糸織物。

【0022】〔10〕引張強度が1N/cm以上である〔9〕記載の炭素繊維紡績糸織物。

【0023】〔11〕厚さ方向に10kPaの荷重を負荷したときの厚さ方向の電気抵抗値が4mΩ以下である〔9〕または〔10〕記載の炭素繊維紡績糸織物。

【0024】〔12〕炭素微粉末発生量が25mg/g以下である〔9〕~〔11〕のいずれか1項記載の炭素繊維紡績糸織物。

【0025】〔13〕〔1〕~〔6〕のいずれか1項に記載の高嵩密度耐炭素繊維紡績糸織物を、不活性ガス雰囲気下で1000℃以上の温度で処理することを特徴とする炭素繊維紡績糸織物の製造方法。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明の高嵩密度耐炭素繊維紡績糸織物は、高嵩密度で柔軟な織物とするために、耐炭素繊維含有率を90質量%以上とする。耐炭素繊維とは、プリカーサ繊維を耐炭素化処理することによって得られる繊維をいう。耐炭素繊維含有率は95質量%以上であることが好ましく、さらには98.5質量%以上であることが最適である。耐炭素繊維以外の成分が少ないほど高嵩密度耐炭素繊維紡績糸織物は柔軟性が高い傾向にある。また、高嵩密度耐炭素繊維紡績糸織物を炭化した場合に得られる炭素繊維紡績糸織物も耐炭素繊維以外の成分が少ないほど柔軟なものとなる傾向にある。

【0027】本発明の高嵩密度耐炭素繊維紡績糸織物は、厚さ方向に2.8kPaの荷重を負荷したときの嵩密度が0.6~1.1g/cm³である。嵩密度は0.62~1.08g/cm³が好ましく、0.65~0.1.05g/cm³がより好ましい。嵩密度がこの範囲外である場合、引張強度等の物性と柔軟性のバランスを確保することができない。特に嵩密度が0.6g/cm³未満の場合、嵩高くなるために織物の賦形性が低下する。さらに本発明の高嵩密度耐炭素繊維紡績糸織物を炭素化して得た炭素繊維紡績糸織物を、燃料電池用ガス拡散電極として用いた場合には、嵩密度が低いと通電性が低下し、嵩密度が高いとガス拡散が困難となり、電池性能低下の原因となる。

【0028】高嵩密度耐炭素繊維紡績糸織物の厚さは0.

1~0.5mmであることが好ましい。

【0029】高嵩密度耐炎繊維紡績糸織物は、りん含有率を100~500ppmとすることが好ましい。より好ましくは120~450ppm、最も好ましくは150~350ppmである。りんを含有することにより、紡績糸織物の加工性が向上し、耐熱酸化性が高められる。りん含有率が100ppm未満の場合、耐熱酸化性が低くなるため高温圧縮処理により繊維強度が低下し、高嵩密度耐炎繊維紡績糸織物の強度が低下する傾向にある。りん含有率が500ppmを超える場合にも、繊維の脆性が高くなるため、耐炎繊維紡績糸織物の強度が低下する傾向にある。

【0030】高嵩密度耐炎繊維紡績糸織物は、臨界酸素指数（以下LOI）が30~60であることが好ましく、33~55がより好ましく、35~50が最も好ましい。

【0031】高嵩密度耐炎繊維紡績糸織物の引張強度は10N/cm以上であることが好ましく、さらには10~40N/cm、より好ましくは15~35N/cm、最も好ましくは20~30N/cmである。引張強度が低い場合、十分な強度が得られず、取り扱い性に劣る。また、単位断面積当たりの引張強度としては4~16MPaであることが好ましく、より好ましくは6~15MPa、最も好ましくは8~14MPaであることである。用いる耐炎繊維の比重や、りん含有率を調整することによってこの範囲の引張強度とすることができる。

【0032】以下、本発明の高嵩密度耐炎繊維紡績糸織物の製造方法について説明する。

【0033】耐炎繊維の原料となるプリカーサ繊維としては、ポリアクリロニトリル系、ビッチ系、カイノール系、レーヨン系などのプリカーサ繊維として従来公知のいずれの繊維でも用いることができる。強力の高い紡績糸織物とするためには、強伸度の高いポリアクリロニトリル系繊維が最も好適である。

【0034】製造原料のプリカーサ繊維としてポリアクリロニトリル系繊維を用いる場合には、アクリロニトリルモノマー単位を90~98質量%、コモノマー単位を2~10質量%含有するものが好ましい。コモノマーとしては、アクリル酸メチルエステル、アクリルアミド、イタコン酸等のビニルモノマーが例示できる。

【0035】プリカーサ繊維の繊度は、0.6~3.3dtexが好ましく、特に0.7~3.0dtexの範囲が好ましい。繊度が0.6dtex未満の場合は、後に述べる耐炎化処理時に蓄熱切断が生じ易く、繊度が3.3dtexを超える場合は、耐炎化処理に長時間を要し、耐炎繊維の強度が劣化する傾向にある。

【0036】耐炎繊維は、プリカーサ繊維を空气中、高温で処理することにより環化反応を生じさせ、酸素結合量を増加させて不融化、難燃化させる耐炎化処理によって得ることができる。より具体的には、例えばポリアク

リロニトリル系繊維を、空气中、初期耐炎化温度220~250℃で10分間耐炎化処理後、昇温速度0.2~0.9℃/分で、最高温度250~280℃まで加熱し、この温度で5~30分間保持する。

【0037】このようにして得られる耐炎繊維は、臨界酸素指数（以下LOI）が30~60であることが好ましく、33~55がより好ましく、35~50が最も好ましい。

【0038】耐炎繊維の比重は、1.30~1.39であることが好ましい。さらには1.33~1.39がより好ましく、1.35~1.39が最も好ましい。耐炎繊維の比重が1.30未満の場合、炭素化後に炭素微粉末が生じ易く、また、得られる炭素繊維紡績糸織物の強度も低下する傾向にある。耐炎繊維比重が1.39を超える場合、耐炎繊維の単繊維強度及び伸度が低下し、耐炎繊維を用いて紡績糸織物とする際の加工性が低下する傾向にある。また、圧縮処理時の繊維間膠着が起りにくくなり、炭素化時に織物の厚さが増加する傾向にある。

【0039】耐炎繊維は、その繊度が0.8~4.4dtexが好ましく、1.0~3.3dtexの範囲がより好ましい。繊度がこの範囲外では繊維切れが生じ易く、最終的に炭素繊維紡績糸織物にした場合に炭素微粉末が生じ易い傾向にある。繊度は、原料のプリカーサ繊維の繊度、耐炎化処理時のリラックス条件等により調節できる。

【0040】このようにして得た耐炎繊維は、定長カットまたはトウリアクターでバイアスカットしてステープルとする。

【0041】紡績糸とするための耐炎繊維のステープルとしては、耐炎繊維ステープルのクリンプ率が8~16%であることが好ましい。クリンプ率が8%未満の場合、繊維同士の絡み合いが少ないため、紡績時に糸切れを生じ易い。クリンプ率が16%を超える場合、単繊維強度が低下し、紡績が難しい。

【0042】ステープルのクリンプ数は2.4~5.5ヶ/cmの範囲が好ましい。クリンプ数が2.4ヶ/cm未満の場合、紡績時に糸切れを生じ易い。クリンプ数が5.5ヶ/cmを超える場合、単繊維強度が低下したり、クリンプ加工時に繊維切れが生じたりする傾向にある。

【0043】耐炎繊維ステープルの標準状態の強度は8~40mN/dtexの範囲が好ましい。同じく標準状態での伸度は8~30%であることが好ましい。強度が8mN/dtex未満の場合および伸度が8%未満の場合には、耐炎繊維紡績糸織物製造時の加工性が低下する傾向にある。

【0044】耐炎繊維ステープルの結節強度は5~15mN/dtexの範囲が好ましい。同じく結節伸度は5~10%の範囲が好ましい。結節強度が5mN/dte

×未満の場合および結節伸度が5%未満の場合には、耐炭繊維紡績糸織物製造時の加工性が低下し、更に得られる耐炭繊維紡績糸織物の強度が低下する傾向にある。

【0045】次に、上記耐炭繊維ステープルを用いて単糸もしくは双糸で構成された紡績糸を作製する。

【0046】耐炭繊維紡績糸の上撚り及び下撚り数は200～900回/ｍが好ましい。撚り数が200回/ｍ未満の場合、繊維の収束性が低い為、圧縮処理によってより薄く、嵩密度の高い耐炭繊維紡績糸織物を得る事が出来るが、紡績糸の強度が低い為、織物加工が困難となる。撚り数が900回/ｍを超える場合、繊維の収束性が高過ぎる為、圧縮処理によって目標とする嵩密度の耐炭繊維紡績糸織物が得られにくい。

【0047】耐炭繊維紡績糸の太さは15～40番手が好ましい。太さが15番手を超える場合、得られる織物は厚くなりやすく、圧縮処理によって目標とする嵩密度の耐炭繊維紡績糸織物が得られにくい。太さが40番手未満の場合、紡績糸の強度が低い為、織物加工が困難となる。

【0048】次に、この耐炭繊維紡績糸を製織して、耐炭繊維紡績糸織物を作製する。織り形態については平織り、綾織り、朱子織りのいずれでもよいが、薄く、目ずれの少ない織物を得る為には平織りが好ましい。

【0049】耐炭繊維紡績糸織物の織密度は、経緯共に8～24本/ｃｍが好ましい。織り密度が8本/ｃｍ未満の場合、織物の賦形性の低下や目付斑を生ずる。24本/ｃｍを超える場合、圧縮処理によって目標とする嵩密度の耐炭繊維紡績糸織物が得られにくい。

【0050】耐炭繊維紡績糸織物の目付は100～300g/㎡が好ましい。目付が100g/㎡未満の場合、炭素化後の炭素繊維紡績糸織物の強度が低く、取り扱い性が低下する。また、繊維同志の接点が少なくなるため、厚さ方向の電気抵抗値が高くなってしまいうという難点がある。目付が300g/㎡を超える場合、薄くなりにくい。このような高目付の耐炭繊維紡績糸織物を炭素化しても、得られるのはせいぜい180g/㎡の炭素繊維紡績糸織物であり、固体高分子型燃料電池に適した薄さの炭素繊維紡績糸織物にならないことが多い。また、厚さ方向の電気抵抗値も高くなる傾向にある。また、目付が高すぎることからガス拡散が困難となり、電池性能低下の原因となる。

【0051】耐炭繊維紡績糸織物の、厚さ方向に2.8kPaの荷重を負荷したときの厚さは0.4～0.8mmが好ましい。厚さが0.8mmを超える場合、圧縮処理によって目標とする嵩密度の耐炭繊維紡績糸織物が得られにくい。

【0052】本発明の高嵩密度耐炭繊維紡績糸織物のりん含有率を上記の範囲とするには、下記のりん系有機化合物を、プリカーサ繊維の紡糸時もしくは耐炭化処理後に付着させる。

【0053】りん系有機化合物としては、アルキル基又はアリル基を有するホスフォネート又はホスフェート、具体的にはトリブチルホスフォネート($(C_4H_9)_3PO_4$)、トリヒドロキシエチルホスフェート($(HOC_2H_4)_3PO_4$)、トリセチルホスフェート($(C_18H_{33})_3PO_4$)等が例示できる。また、これらのりん系有機化合物に、アニオン系、カチオン系、又はノニオン系分散剤を混合してもよい。

【0054】その付着量は紡績糸織物加工後の耐炭繊維紡績糸織物の状態で0.5～1.5質量%が好ましく、また、同じく耐炭繊維紡績糸織物のりん含有率で100～500ppmとなるよう付着させるのが好ましい。より好ましくは120～450ppm、最も好ましくは150～350ppmである。

【0055】りん含有率が100ppm未満の場合、耐炭繊維の耐熱酸化性が低くなる傾向にあり、繊維が酸化劣化を起こしやすく、高嵩密度耐炭繊維紡績糸織物の強度が著しく低下する傾向にある。りん含有率が500ppmを超える場合には、繊維の脆性が高くなる傾向にあり、耐炭繊維紡績糸織物の強度劣化を生じやすい。また、炭素化後にロール状に巻いた場合幅方向に折れしわが発生する傾向が強まり、強度の低下や巻姿が悪くなる傾向にある。また、繊維の脆性が高い場合には炭素化後に炭素微粉末が発生しやすい。

【0056】また、下記の圧縮処理を行う前に耐炭繊維紡績糸織物にカルボキシメチルセルロース等の樹脂を少量付着させてもよいが、付着させないことが好ましい。樹脂を付着させることにより嵩密度の高い耐炭繊維紡績糸織物を得ることができるが、一方炭素化後の炭素繊維紡績糸織物の剛性と脆性が高くなる傾向にある。樹脂の付着量は多くとも10質量%とする。樹脂の付着量の多い耐炭繊維紡績糸織物を炭素化して得た炭素繊維紡績糸織物では、剛軟度が高くなり、ロール状に巻いた場合に折れて幅方向に折れしわが発生しやすく、しわ部分の強度が低下する傾向にあり、巻姿も悪くなりやすい。

【0057】本発明の高嵩密度耐炭繊維紡績糸織物は、上記の耐炭繊維紡績糸織物に圧縮処理を行うことにより得ることができる。

【0058】圧縮処理は、上記のようにして得られる耐炭繊維含有率が90質量%以上の低嵩密度の耐炭繊維紡績糸織物に、温度200～360℃、圧力1～100MPaの条件で圧縮処理を行う。

【0059】圧縮処理温度は、200～360℃であるが、さらには220～320℃、最も好ましくは240～280℃で処理することが好ましい。圧縮処理温度が200℃未満の場合、耐炭繊維同志の膠着が不充分であり、炭素化時に厚さの復元が大きく、本発明のような嵩密度の高い炭素繊維紡績糸織物を得ることが出来ない。圧縮処理温度が360℃を超える場合、りん含有率を本発明の範囲内で最大にしても処理時の単繊維の酸化劣化

が著しい。このものを炭素化しても、強度が低く、炭素微粉末が発生しやすいため、取り扱い性が悪く、好ましくない。なお、酸化劣化を防ぐために、窒素等の不活性ガス雰囲気下で圧縮処理を行うことが好ましい。

【0060】圧縮処理圧力は、1～100MPaであるが、さらには2～50MPa、最も好ましくは3～20MPaとすることが好ましい。圧縮処理圧力が1MPa未満の場合は圧縮効果が低く、目標とする嵩密度の耐炭素繊維紡績糸織物を得ることが出来ない。また、圧縮処理圧力が100MPaを超える場合、単繊維の損傷が生じ、得られる高嵩密度耐炭素繊維紡績糸織物の強度低下が起きる。その結果、炭素化時において、連続炭素化処理が困難になる。

【0061】耐炭素繊維紡績糸織物の圧縮処理時間は、上記条件において好ましくは3分間以内、より好ましくは0.1秒～1分間である。3分間よりも長時間圧縮処理を行っても、厚さ低減効果はそれほど変わらない。圧縮処理時間が短いほど繊維の損傷を抑制することができる。

【0062】本発明の製造方法では、圧縮処理後の高嵩密度耐炭素繊維紡績糸織物の厚さ方向に2.8kPaの荷重を負荷したときの嵩密度が0.6～1.1g/cm³となるように上記の条件を適宜選択して圧縮処理を行う。圧縮処理を施すには、ホットプレスやカレンダーローラー等を用いることが好ましい。

【0063】このようにして得られた本発明の高嵩密度耐炭素繊維紡績糸織物は、高嵩密度でありながら薄く、柔軟で折れしわが発生しにくいので、炭素繊維紡績糸織物の原料となるのはもちろん、それ自体を耐炭素性のシート状物として用いることができる。本発明の高嵩密度耐炭素繊維紡績糸織物は、熱に弱い成分が少ないため、高温の条件下でも安定的に使用することができる。例えば、摩擦材としての機能や耐炭素性を付与するための、構造体の被覆用シート材などの用途に好適に用いることができる。

【0064】本発明の炭素繊維紡績糸織物は、厚さ方向に2.8kPaの荷重を負荷したときの嵩密度が0.35～0.6g/cm³であるが、0.37～0.55g/cm³が好ましく、0.40～0.50g/cm³であることが最も好ましい。嵩密度がこの範囲外である場合、燃料電池用ガス拡散電極として用いたときに電気抵抗とガスの透過性とのバランスを確保することができない。すなわち、嵩密度が0.35g/cm³未満の場合には通電性が低下し、嵩密度が0.6g/cm³を超える場合にはガス拡散が困難となり、電池性能低下の原因となる。

【0065】また、本発明の炭素繊維紡績糸織物は、厚さを0.1～0.5mmとする。この範囲内では燃料電池用ガス拡散電極として好適に用いることができる。目付は60～180g/m²の範囲が好ましい。

【0066】本発明の炭素繊維紡績糸織物の剛軟度は、5～25mNcmである。好ましくは6～15mNcm、最適には7～13mNcmの範囲である。剛軟度が5mNcm未満の炭素繊維紡績糸織物は、本発明の嵩密度、厚さの範囲内では実際的ではない。剛軟度が25mNcmを超える場合、剛直すぎることからローラーに通すことが出来ず、連続的な加工が困難である為、取り扱い性が悪い。また、炭素化後にロール状に巻いた場合、幅方向に折れしわが発生し、強度の低下や巻姿が悪くなる。

【0067】本発明の炭素繊維紡績糸織物の、厚さ方向に10kPaの荷重を負荷したときの厚さ方向電気抵抗値は、通電材料として用いる場合は、4.0mΩ以下が好ましい。さらには3.5mΩ以下が好ましく、最も好ましくは3.0mΩ以下である。厚さ方向の電気抵抗値が4.0mΩを超える場合、通電材料として用いた場合の抵抗値が高くなり発熱するため、炭素材料の脆化が起る傾向がある。

【0068】炭素繊維紡績糸織物の引張強度は1N/cm以上が好ましい。より好ましくは1～10N/cmの範囲である。引張強度が1N/cm未満の場合、連続的な加工等で炭素繊維紡績糸織物自体に張力をかける場合に破断し易く、取り扱い性が悪くなる傾向がある。また、断面積あたりの引張強度は、0.3～4MPaであることが好ましく、さらには1～3.5MPaがより好ましく、1.5～3MPaの範囲が最も好ましい。

【0069】炭素繊維紡績糸織物の炭素微粉末発生量は25mg/g以下が望ましい。23mg/g以下がより好ましく、さらに20mg/g以下が好ましい。炭素微粉末発生量は、実施例記載の方法により測定した値をいう。炭素繊維紡績糸織物の加工時に炭素微粉末が発生すると、加工工程でのトラブル発生、品質ムラ、工程環境の汚染の原因となる。更に、炭素微粉末は導電性を有しているので、周囲に飛散した場合、電子機器の故障や、コンセントのショート等の原因となる。本発明では繊維の脆化を抑えることにより、炭素微粉末発生量を減少させることができる。

【0070】また、本発明の炭素繊維紡績糸織物は、本発明の高嵩密度耐炭素繊維紡績糸織物を、不活性ガス雰囲気下で1000℃以上の温度で処理することにより製造することができる。

【0071】炭素化は、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性雰囲気下、好ましくは1000～2500℃で行う。なお、昇温下で炭素化する場合の昇温速度は200℃/分以下が好ましく、170℃/分以下がより好ましい。昇温速度が200℃/分を超える場合、結晶子の成長速度は向上するが、繊維強度が低下し、炭素微粉末が多量に発生する。

【0072】最高温度での滞留時間は30分間以内が好ましく、0.5～20分程度がより好ましい。

【0073】炭素化時の厚さ変化率は20%以下が好ましい。20%を超える場合、上記範囲の高密度を有する本発明の炭素繊維紡績糸織物が得られにくい。

【0074】このようにして得られた本発明の炭素繊維紡績糸織物は、高密度でありながら柔軟であり、容易に紙巻に巻くことが可能なものである。さらに厚さ方向の電気抵抗値が低いので、燃料電池ガス拡散電極用の炭素繊維紡績糸織物として極めて適したものである。

【0075】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、各物性の測定は次の方法によった。

【0076】(1) 耐炎繊維比重

溶剤置換法(溶剤: アセトン)により測定した。

【0077】(2) 耐炎繊維物性

標準状態の強度、伸度、結節強度、結節伸度はJIS L 1015により測定した。

【0078】(3) 厚さ

直径30mmの円形圧板で2.8kPaの荷重を負荷したときの厚さを測定した。

【0079】(4) 目付

200mm×250mmの紡績糸織物を120℃で1時間真空乾燥した後の質量値より算出した。

【0080】(5) 嵩密度

上記の目付と厚さより算出した。

【0081】(6) りん系有機化合物付着量

1~10gの耐炎繊維紡績糸織物を120℃で1時間真空乾燥した後質量を測定し、そのもののりん系有機化合物をソックスレー抽出法(溶剤: エタノール/ベンゼン)により抽出した。抽出物の質量耐炎繊維紡績糸織物の質量で除し、得られた値を百分率で表した。

【0082】(7) 耐炎繊維含有率

上記りん系有機化合物付着量から以下の式を用いて算出した。

耐炎繊維含有率(質量%) = $100 - \text{りん系有機化合物付着量(質量\%)} - \text{樹脂付着量(質量\%)}$

(8) りん含有率

耐炎繊維紡績糸織物を750℃で灰化し、残渣を王水で溶解して希釈した後、その一定量に発色液(メタバナジン酸アンモニウム)を加えて吸光度を測定し、標準液との吸光度比から求めた。

【0083】(9) 臨界酸素指数(LOI)

JIS K 7201にしたがって測定した。

【0084】(10) 紡績糸織物の引張強度

幅25.4mm、長さ120mm以上のサンプルを、チャック間距離100mmの治具に固定し、速度30mm/minで引っ張った時の破断強度を求めた。10mm幅に換算した値を引張強度1として単位N/cmで示し、単位断面積当りに換算した値を引張強度2として単位MPaで示した。

【0085】(11) 炭素微粉末発生量

300mlのビーカー中に25℃に温度調整した水/エタノール(90/10容量基準)液200mlを入れ、更にこの溶液に、炭素繊維紡績糸織物(10mm×5mmにカット)の1gを入れ、ラボラン型回転子(長さ30mm、直径8mm)で10分間攪拌する。その後、攪拌した炭素繊維紡績糸織物をステンレス製金網(8メッシュ)で分別し、汙液中の炭素微粉末をメンブレンフィルター(孔径6μm)で分離し、その重量を測定した。この値から炭素繊維紡績糸織物単位重量当たりの炭素微粉末発生量(mg/g)を算出した。

【0086】(12) 剛軟度

JIS L 1096記載の方法(B法)に準拠して測定した。

【0087】(13) 柔軟性

幅W(mm)のスリット上に、長さ100mm、幅25.4mmの紡績糸織物を長さ方向がスリットと垂直になるように配置し、幅2mmの金属ブレードで紡績糸織物をスリット間に深さ15mmまで3mm/秒の速さで押し込む時の最大荷重を測定し、その値を柔軟性とした。なお、スリット幅Wは、紡績糸織物の厚さt(mm)に対し、以下の範囲で調整する。

【0088】 $W/t = 10 \sim 12$

(14) 厚さ方向電気抵抗値

2枚の50mm角(厚さ10mm)の金メッキした電極で紡績糸織物の両面を全面接触するように挟み、荷重10kPaを厚さ方向にかけた時の厚さ方向電気抵抗値を測定した。

【0089】(15) 厚さ変化率

高密度耐炎繊維紡績糸織物の厚さ(Ta)と、炭素化後の炭素繊維紡績糸織物の厚さ(Tb)より、以下の式を用いて算出した。

【0090】

厚さ変化率(%) = $(Tb - Ta) / Ta \times 100$

(16) 折れしわ数

直径76.2mmの紙管に、長さ5m、幅800mmの炭素繊維紡績糸織物を厚さ方向に9.8N/cmの線圧をかけながら長さ方向に巻く。再び広げて、目視によりしわ数を数え、1m当りに換算した。

【0091】[参考例1] (圧縮処理前の耐炎繊維紡績糸織物1の作製)

コモノマーとしてアクリル酸メチルを含有するポリアクリロニトリル系繊維(繊維1.7d tex、アクリロニトリルモノマー97質量%)を空气中、初期耐炎化温度230℃にて10分間処理後、温度勾配0.5℃/分で260℃まで昇温した後、この温度で7分間処理した。得られた繊維2.3d tex、比重1.37の耐炎繊維にりん系有機化合物(トリヒドロキシエチルホスフェート/ポリオキシエチレン)を1.0質量%付着させ、クランプ処理後51mmに定長カットした結果、クランプ

数3.5ヶ/cm、クリンプ率11%、強度23mN/dtex、伸度23%、結節強度14mN/dtex、結節伸度8%の耐炎繊維ステープルを得た。この比重1.37の耐炎繊維ステープルを紡績し、上撚り数400回/m、下撚り数400回/mの34番手双糸を得た。次に、この耐炎繊維紡績糸を製織し、織密度が経緯共に16本/cm、目付200g/m²、厚さ0.50mm、嵩密度0.40g/cm³、燐含有率325ppm、平織りの耐炎繊維紡績糸織物1を作製した。

【0092】[参考例2] (圧縮処理前の耐炎繊維紡績糸織物2の作製)

参考例1の耐炎化処理時の温度勾配を0.5℃/分から、0.7℃/分に変更した以外は参考例1と同様の処理を行った。得られた繊維は織度2.3dtex、比重1.33の耐炎繊維であり、長さ51mm、クリンプ数3.8ヶ/cm、クリンプ率14%、強度25mN/dtex、伸度25%、結節強度16mN/dtex、結節伸度11%の耐炎繊維ステープルを得た。この比重1.33の耐炎繊維ステープルを紡績し、上撚り数400回/m、下撚り数400回/mの34番手双糸を得た。次に、この耐炎繊維紡績糸を製織し、織密度が経緯共に16本/cm、目付200g/m²、厚さ0.50mm、嵩密度0.40g/cm³、燐含有率322ppm、平織りの耐炎繊維紡績糸織物2を作製した。

【0093】[参考例3] (圧縮処理前の耐炎繊維紡績糸織物3の作製)

参考例1の耐炎化処理時の最高温度を260℃から、270℃に変更した以外は参考例1と同様の処理を行った。得られた繊維は織度2.3dtex、比重1.38の耐炎繊維であり、長さ51mm、クリンプ数3.7ヶ/cm、クリンプ率13%、強度22mN/dtex、伸度19%、結節強度13mN/dtex、結節伸度5%の耐炎繊維ステープルを得た。この比重1.38の耐炎繊維ステープルを紡績し、上撚り数400回/m、下撚り数400回/mの34番手双糸を得た。次に、この耐炎繊維紡績糸を製織し、織密度が経緯共に16本/cm、目付200g/m²、厚さ0.50mm、嵩密度0.40g/cm³、燐含有率321ppm、平織りの耐炎繊維紡績糸織物3を作製した。

【0094】[参考例4] (圧縮処理前の耐炎繊維紡績糸織物4の作製)

参考例1の耐炎化処理時の温度勾配を0.5℃/分から、0.7℃/分に変更し、最高温度を260℃から、255℃に変更した以外は参考例1と同様の処理を行った。得られた繊維は織度2.3dtex、比重1.28の耐炎繊維であり、長さ51mm、クリンプ数3.8ヶ/cm、クリンプ率13%、強度30mN/dtex、伸度18%、結節強度17mN/dtex、結節伸度11%の耐炎繊維ステープルを得た。この比重1.28の耐炎繊維ステープルを紡績し、上撚り数400回/m、

下撚り数400回/mの34番手双糸を得た。次に、この耐炎繊維紡績糸を製織し、織密度が経緯共に16本/cm、目付200g/m²、厚さ0.50mm、嵩密度0.40g/cm³、燐含有率326ppm、平織りの耐炎繊維紡績糸織物4を作製した。

【0095】[参考例5] (圧縮処理前の耐炎繊維紡績糸織物5の作製)

参考例1のりん系有機化合物(トリヒドロキシエチルホスフェート/ポリオキシエチレン)付着量を1.0質量%から、0.6質量%に変更した以外は参考例1と同様の処理を行った。得られた繊維は織度2.3dtex、比重1.38の耐炎繊維であり、長さ51mm、クリンプ数3.7ヶ/cm、クリンプ率13%、強度23mN/dtex、伸度24%、結節強度14mN/dtex、結節伸度10%の耐炎繊維ステープルを得た。この耐炎繊維ステープルを紡績し、上撚り数400回/m、下撚り数400回/mの34番手双糸を得た。次に、この耐炎繊維紡績糸を製織し、織密度が経緯共に16本/cm、目付200g/m²、厚さ0.50mm、嵩密度0.40g/cm³、燐含有率261ppm、平織りの耐炎繊維紡績糸織物5を作製した。

【0096】[参考例6] (圧縮処理前の耐炎繊維紡績糸織物6の作製)

参考例1のりん系有機化合物(トリヒドロキシエチルホスフェート/ポリオキシエチレン)付着量を1.0質量%から、1.4質量%に変更した以外は参考例1と同様の処理を行った。得られた繊維は織度2.3dtex、比重1.38の耐炎繊維であり、長さ51mm、クリンプ数3.5ヶ/cm、クリンプ率12%、強度22mN/dtex、伸度25%、結節強度14mN/dtex、結節伸度10%の耐炎繊維ステープルを得た。

【0097】この耐炎繊維ステープルを紡績し、上撚り数400回/m、下撚り数400回/mの34番手双糸を得た。次に、この耐炎繊維紡績糸を製織し、織密度が経緯共に16本/cm、目付200g/m²、厚さ0.50mm、嵩密度0.40g/cm³、燐含有率490ppm、平織りの耐炎繊維紡績糸織物6を作製した。

【0098】[参考例7] (圧縮処理前の耐炎繊維紡績糸織物7の作製)

参考例1のりん系有機化合物(トリヒドロキシエチルホスフェート/ポリオキシエチレン)付着量を1.0質量%から、0.1質量%に変更した以外は参考例1と同様の処理を行った。得られた繊維は織度2.3dtex、比重1.38の耐炎繊維であり、長さ51mm、クリンプ数3.5ヶ/cm、クリンプ率11%、強度23mN/dtex、伸度21%、結節強度14mN/dtex、結節伸度9%の耐炎繊維ステープルを得た。この耐炎繊維ステープルを紡績し、上撚り数400回/m、下撚り数400回/mの34番手双糸を得た。次に、この耐炎繊維紡績糸を製織し、織密度が経緯共に16本/c

m、目付200g/m²、厚さ0.50mm、嵩密度0.40g/cm³、燃含有率41ppm、平織りの耐炎繊維紡績糸織物7を作製した。

【0099】[参考例8] (圧縮処理前の耐炎繊維紡績糸織物8の作製)

参考例1のりん系有機化合物(トリヒドロキシエチルホスフェート/ポリオキシエチレン)付着量を1.0質量%から、2.0質量%に変更した以外は参考例1と同様の処理を行った。得られた繊維は繊度2.3d tex、比重1.38の耐炎繊維であり、長さ51mm、クリンプ数3.5ヶ/cm、クリンプ率12%、強度21mN/d tex、伸度18%、結節強度13mN/d tex、結節伸度9%の耐炎繊維ステープルを得た。この耐炎繊維ステープルを紡績し、上撚り数400回/m、下撚り数400回/mの34番手双糸を得た。次に、この耐炎繊維紡績糸を製織し、織密度が経緯共に16本/cm、目付200g/m²、厚さ0.50mm、嵩密度0.40g/cm³、燃含有率843ppm、平織りの耐炎繊維紡績糸織物7を作製した。

【0100】[実施例1]

(高嵩密度耐炎繊維紡績糸織物の作製) 参考例1の耐炎繊維紡績糸織物に温度330℃、圧力5MPaの条件下、空气中で1分間圧縮処理を施したところ、目付200g/m²、厚さ0.25mm、嵩密度0.80g/cm³、耐炎繊維含有率99.0%、引張強度27N/cmの高嵩密度耐炎繊維紡績糸織物を得た。LOIは40であった。また、紙巻に容易に巻きつけることができ、巻姿も良好であった。物性を表1に示す。

【0101】(炭素繊維紡績糸織物の作製) この高嵩密度耐炎繊維紡績糸織物を窒素ガス雰囲気下、常温より昇温勾配120℃/分で1900℃まで昇温した後、この温度で2分間処理して目付120g/m²、厚さ0.27mm、嵩密度0.44g/cm³、引張強度5.8N/cm、剛軟度10mN/cm、電気抵抗値2.3mΩ、炭素微粉末発生量19mg/gの炭素繊維紡績糸織物を得た。炭素化時の厚さ変化率は8%であった。紙管に巻いたときの折れしわ数は0ヶ/mであり、巻姿は良好であった。物性を表1に併せて示す。

【0102】

【表1】

表 1

| 実施例 | | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|-----------|-----------------------|------|------|------|------|------|------|
| 製法 | 圧縮温度 ℃ | 310 | 350 | 330 | 330 | 380 | 330 |
| | 圧縮圧力 MPa | 5 | 5 | 2 | 80 | 5 | 150 |
| 耐炎繊維紡績糸織物 | 厚さ mm | 0.27 | 0.24 | 0.29 | 0.21 | 0.22 | 0.21 |
| | 目付 g/m ² | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| | 嵩密度 g/cm ³ | 0.74 | 0.83 | 0.69 | 0.95 | 0.91 | 0.95 |
| | 引張強度 1 N/cm | 29 | 21 | 33 | 17 | 6 | 11 |
| | 引張強度 2 MPa | 11 | 9 | 11 | 0.8 | 0.3 | 0.5 |
| | 巻姿 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| | 厚さ変化率 % | 10 | 0 | 10 | 10 | 0 | 5 |
| 炭素繊維紡績糸織物 | 目付 g/m ² | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| | 厚さ mm | 0.30 | 0.24 | 0.32 | 0.23 | 0.22 | 0.22 |
| | 嵩密度 g/cm ³ | 0.40 | 0.50 | 0.38 | 0.52 | 0.55 | 0.55 |
| | 引張強度 1 N/cm | 5.2 | 3.9 | 5.2 | 3.5 | 0.8 | 1.7 |
| | 引張強度 2 MPa | 1.7 | 1.6 | 1.6 | 1.5 | 0.4 | 0.8 |
| | 剛軟度 mN/cm | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | 電気抵抗値 mΩ | 2.7 | 2.2 | 2.6 | 2.1 | 2.1 | 2.0 |
| | 炭素微粉末発生量 mg/g | 17 | 24 | 16 | 23 | 129 | 54 |
| | 柔軟性 g | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| | 折れしわ数 ヶ/m | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 巻姿 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |

【0103】[実施例2~8] 参考例1の圧縮前の耐炎

繊維紡績糸織物1を用いる代わりに、参考例2~8の圧

縮前の耐炭繊維紡績糸織物を用いて、高嵩密度耐炭繊維紡績糸織物および炭素繊維紡績糸織物を作製した。それぞれの物性を表1に併せて示す。

【0104】[実施例9~14] 参考例1の圧縮前の耐炭繊維紡績糸織物を用い、圧縮条件のみを実施例1の温度330℃、圧力5MPaの条件から、表2に記載する

表 2

| 実施例 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---------------------|---------------|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 圧縮処理前の耐炭繊維紡績糸織物 No. | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 高嵩密度耐炭繊維紡績糸織物 | 厚さ | mm | 0.25 | 0.23 | 0.27 | 0.21 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| | 目付 | g/m ² | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| | 嵩密度 | g/cm ³ | 0.80 | 0.87 | 0.74 | 0.95 | 0.80 | 0.80 | 0.80 |
| | 引張強度1 | N/cm | 27 | 30 | 21 | 27 | 15 | 36 | 8 |
| | 引張強度2 | MPa | 11 | 13 | 7 | 13 | 8 | 14 | 3 |
| | 繊維比重 | | 1.37 | 1.33 | 1.38 | 1.28 | 1.37 | 1.37 | 1.37 |
| | 臨界酸素指数 (LOI) | | 40 | 33 | 42 | 25 | 40 | 40 | 40 |
| | 耐炭繊維含有率 質量% | | 99.0 | 99.0 | 99.0 | 99.0 | 99.4 | 98.6 | 99.9 |
| | りん含有率 | ppm | 325 | 329 | 323 | 325 | 261 | 490 | 51 |
| | 巻姿 | | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 炭素繊維紡績糸織物 | 厚さ変化率 | % | 8 | 13 | 11 | 5 | 8 | 8 | 8 |
| | 目付 | g/m ² | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| | 厚さ | mm | 0.27 | 0.26 | 0.30 | 0.22 | 0.27 | 0.27 | 0.27 |
| | 嵩密度 | g/cm ³ | 0.44 | 0.46 | 0.40 | 0.55 | 0.44 | 0.44 | 0.44 |
| | 引張強度1 | N/cm | 5.8 | 4.2 | 5.9 | 1.2 | 4.1 | 5.0 | 0.9 |
| | 引張強度2 | MPa | 2.1 | 1.6 | 2.0 | 0.5 | 1.5 | 2.2 | 0.3 |
| | 剛軟度 | mNcm | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 17 |
| | 電気抵抗値 | mΩ | 2.3 | 2.2 | 2.6 | 2.1 | 2.3 | 2.3 | 2.3 |
| | 炭素微粉末発生量 mg/g | | 19 | 22 | 15 | 51 | 23 | 22 | 64 |
| | 柔軟性 | g | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 25 |
| | 折れしわ数 | ヶ/m | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 巻姿 | | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |

【0106】[実施例15] 参考例1の圧縮前の耐炭繊維紡績糸織物1を用意し、この耐炭繊維紡績糸織物1をカルボキシメチルセルロース (CMC) 水溶液に浸漬、乾燥して、CMC樹脂付着量3.0質量%の圧縮前の耐炭繊維紡績糸織物を得た。この耐炭繊維紡績糸織物に温度330℃、圧力5MPaの条件下、空气中で1分間圧縮を施したところ、目付206g/m²、厚さ0.22mm、嵩密度0.91g/cm³、耐炭繊維含有率96.0%、引張強度18N/cmの高嵩密度耐炭繊維紡績糸織物を得た。

条件に変更した以外は実施例1と同様に行い、高嵩密度耐炭繊維紡績糸織物および炭素繊維紡績糸織物を作製した。それぞれの物性を表2に併せて示す。

【0105】

【表2】

【0107】この高嵩密度耐炭繊維紡績糸織物を窒素ガス雰囲気下、常温より昇温勾配120℃/分で1900℃まで昇温した後、この温度で2分間処理して目付120g/m²、厚さ0.23mm、嵩密度0.52g/cm³、引張強度0.5N/cm、剛軟度88mNcm、電気抵抗値7.2mΩ、炭素微粉末発生量78mg/gの炭素繊維紡績糸織物を得た。炭素化時の厚さ変化率は5%であった。柔軟性は52gと優れており、紙巻に巻きつけることができた。ただし、紙管に巻いたときの折れしわ数は31ヶ/mと多目であった。

【0108】【比較例1】実施例15のCMC樹脂付着量を3.0質量%から、12.0質量%に変更した以外は、実施例15と同様に行い、高嵩密度耐炎繊維紡績糸織物および炭素繊維紡績糸織物を作製した。得られた高嵩密度耐炎繊維紡績糸織物は硬く、紙巻に巻くことができないものであった。また、得られた炭素繊維紡績糸織物は、電気抵抗値が14.7mΩと高く、柔軟性も163gと劣ったものであり、紙管に巻いたときの折れしわ数は39ヶ/mと多く、巻姿も不良であった。

【0109】

【発明の効果】本発明によれば、高嵩密度でありながら

柔軟で取り扱い性に優れた高嵩密度耐炎繊維紡績糸織物を得ることができる。本発明の高嵩密度耐炎繊維紡績糸織物は、耐炎繊維以外の成分が少なく、炭素化して高嵩密度の炭素繊維紡績糸織物とするのに適したものである。

【0110】また本発明により、柔軟でローラー等の曲げを有する工程の通過性に優れ、巻物状に保管することができる炭素繊維紡績糸織物を得ることができる。本発明の炭素繊維紡績糸織物は、薄く、厚さ方向の電気抵抗値が低いので、固体高分子型燃料電池の電極材料として好適である。

【手続補正書】

【提出日】平成15年1月10日(2003.1.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0099

【補正方法】変更

【補正内容】

【0099】【参考例8】(圧縮処理前の耐炎繊維紡績糸織物8の作製)

参考例1のりん系有機化合物(トリヒドロキシエチルホスフェート/ポリオキシエチレン)付着量を1.0質量%から、2.0質量%に変更した以外は参考例1と同様の処理を行った。得られた繊維は繊度2.3d tex、比重1.38の耐炎繊維であり、長さ51mm、クリンプ数3.5ヶ/cm、クリンプ率12%、強度21mN/d tex、伸度18%、結節強度13mN/d te

x、結節伸度9%の耐炎繊維ステーブルを得た。この耐炎繊維ステーブルを紡績し、上撚り数400回/m、下撚り数400回/mの34番手双糸を得た。次に、この耐炎繊維紡績糸を製織し、織密度が経緯共に16本/cm、目付200g/m²、厚さ0.50mm、嵩密度0.40g/cm³、燐含有率843ppm、平織りの耐炎繊維紡績糸織物8を作製した。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0102

【補正方法】変更

【補正内容】

【0102】

【表1】

表 1

| 実施例 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---------------------|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 圧縮処理前の耐炎繊維紡織糸織物 No. | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 耐炎繊維紡織糸織物 | 厚さ mm | 0.25 | 0.23 | 0.27 | 0.21 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| | 目付 g/m ² | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| | 嵩密度 g/cm ³ | 0.80 | 0.87 | 0.74 | 0.95 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 |
| | 引張強度 1 N/cm | 27 | 30 | 21 | 27 | 15 | 36 | 8 | 33 |
| | 引張強度 2 MPa | 11 | 13 | 7 | 13 | 6 | 14 | 3 | 13 |
| | 繊維比重 | 1.37 | 1.33 | 1.38 | 1.28 | 1.37 | 1.37 | 1.37 | 1.37 |
| | 臨界酸素指数 (LOI) | 40 | 33 | 42 | 25 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| | 耐炎繊維含有率 質量% | 99.0 | 99.0 | 99.0 | 99.0 | 99.4 | 98.6 | 99.9 | 98.0 |
| | りん含有率 ppm | 325 | 329 | 323 | 325 | 261 | 490 | 51 | 816 |
| | 巻姿 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| | 厚さ変化率 % | 8 | 13 | 11 | 5 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| 耐炎繊維紡織糸織物 | 目付 g/m ² | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| | 厚さ mm | 0.27 | 0.26 | 0.30 | 0.22 | 0.27 | 0.27 | 0.27 | 0.27 |
| | 嵩密度 g/cm ³ | 0.44 | 0.46 | 0.40 | 0.55 | 0.44 | 0.44 | 0.44 | 0.44 |
| | 引張強度 1 N/cm | 5.8 | 4.2 | 5.9 | 1.2 | 4.1 | 6.0 | 0.9 | 1.9 |
| | 引張強度 2 MPa | 2.1 | 1.6 | 2.0 | 0.5 | 1.5 | 2.2 | 0.3 | 0.7 |
| | 剛軟度 mN/cm | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 17 |
| | 電気抵抗値 mΩ | 2.3 | 2.2 | 2.6 | 2.1 | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 2.3 |
| | 炭素微粉未発生量 ng/g | 19 | 22 | 15 | 51 | 23 | 22 | 64 | 38 |
| | 柔軟性 g | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 25 |
| | 折れしわ数 ケ/㎡ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 巻姿 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0105

【補正方法】変更

【補正内容】

【0105】

【表2】

表 2

| 実施例 | | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|-------------------|-----------------------|------|------|------|------|------|------|
| 処理条件 | 圧縮温度 ℃ | 310 | 350 | 330 | 330 | 380 | 330 |
| | 圧縮圧力 MPa | 5 | 5 | 2 | 80 | 5 | 150 |
| 高圧皮耐交織織物 紡織糸織物 | 厚さ mm | 0.27 | 0.24 | 0.29 | 0.21 | 0.22 | 0.21 |
| | 目付 g/m ² | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| | 高密度 g/cm ³ | 0.74 | 0.83 | 0.69 | 0.95 | 0.91 | 0.95 |
| | 引張強度 1 N/cm | 29 | 21 | 33 | 17 | 6 | 11 |
| | 引張強度 2 MPa | 11 | 9 | 11 | 0.8 | 0.3 | 0.5 |
| | 巻姿 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| | 厚さ変化率 % | 10 | 0 | 10 | 10 | 0 | 5 |
| 低圧耐交織織物 紡織糸織物 | 目付 g/m ² | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| | 厚さ mm | 0.30 | 0.24 | 0.32 | 0.23 | 0.22 | 0.22 |
| | 高密度 g/cm ³ | 0.40 | 0.50 | 0.38 | 0.52 | 0.55 | 0.55 |
| | 引張強度 1 N/cm | 5.2 | 3.9 | 5.2 | 3.5 | 0.8 | 1.7 |
| | 引張強度 2 MPa | 1.7 | 1.6 | 1.6 | 1.5 | 0.4 | 0.8 |
| | 柔軟度 mN/cm | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | 電気抵抗値 nΩ | 2.7 | 2.2 | 2.6 | 2.1 | 2.1 | 2.0 |
| | 炭素微粉末発生量 mg/g | 17 | 24 | 16 | 23 | 129 | 54 |
| | 柔軟性 g | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| | 折れしわ数 ケ/m | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 巻姿 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |

フロントページの続き

(72)発明者 島崎 賢司

静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦テナ
ックス株式会社内Fターム(参考) 4L048 AA05 AA46 AA47 AB01 BA01
BA02 CA01 CA06 CA13 DA24
EB05